Глава 13

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ И МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ ПО СОВМЕСТИМОСТИ ЖИДКОСТЕЙ И ПОРОД ПРИ ЗАКАЧКЕ ПРОМСТОКОВ

13.1. УСЛОВИЯ СОВМЕСТИМОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД С ВОДАМИ ПЛАСТА-КОЛЛЕКТОРА

Подземное захоронение сточных вод является одним из видов пользования недрами, цель которого – предотвращение загрязнения земной поверхности, открытых водоемов и пресных подземных вод жидкими промышленными, сельскохозяйственными и коммунально-бытовыми отходами. На предприятиях газовой отрасли метод подземного захоронения промышленных сточных вод широко распространен на месторождениях севера Тюменской области – основном газодобывающем районе страны, на Оренбургском, Астраханском месторождениях, а также на подземных хранилищах газа (ПХГ), расположенных не только в традиционных нефтегазодобывающих регионах, но и далеко за их пределами в районах – крупных потребителях газа, которыми являются большие города и промышленно развитые территории.

Распространение этого метода утилизации сточных вод на газовых объектах объясняется исключительно благоприятными условиями, в которых производится закачка: наличием мощной водонапорной системы, небольшой глубиной, высокими коллекторскими свойствами пород принимающего пласта, снижением давления в водонапорной системе и подъемом газоводяного контакта при отборе газа, существованием надежных водоупоров в подстилающих и перекрывающих породах.

Захоронение сточных вод в глубокие горизонты требует серьезных обоснований технической невозможности или экологической нецелесообразности обезвреживания сточных вод на поверхности земли с обязательным учетом их совместимости с

пластовыми водами и вмещающими породами пласта-коллектора. Причем оба указанных условия должны быть отражены в заключении специализированной научно-технической организации (РД 51-31323949-48–2000). Кроме того, сточные воды практически не поддаются современным методам очистки по причине высокого солесодержания, большого разнообразия минеральных и органических веществ.

Совместимость – это способность смеси жидкостей сохранять в течение длительного времени свой химический состав, не выделяя из раствора твердые неорганические соединения. Если после смешивания двух или нескольких жидкостей образуется твердая фаза, то эти жидкости называют несовместимыми. Смешивание несовместимых жидкостей является одной из главных причин выпадения осадка.

Выпадение осадка происходит в том случае, если концентрация в растворе вещества или иона, образующего осадок, превышает равновесную концентрацию. Чем выше степень пересыщения, тем скорее произойдет выделение осадка. При этом основными малорастворимыми неорганическими солями, выпадающими в осадок, являются карбонаты и сульфаты кальция ($CaCO_3$ – кальцит, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – гипс, $CaSO_4$ – ангидрит). Выпадению этих солей сопутствует осаждение солей стронция, бария, некоторых радиоактивных веществ, сингенетичных кальцию, соли которых также имеют малую растворимость. Кроме того, возможно выпадение солей железа, особенно в случае, если один из смешиваемых растворов содержит сероводород, образующих осадок FeS.

При утилизации промышленных сточных вод в водоносный пласт смешивание происходит между закачиваемыми стоками и подземными водами, принимающего пласта-коллектора.

Состав и минерализация пластовых подземных вод в пределах одного месторождения – величина постоянная. Состав сточных вод, подлежащих утилизации, варьирует в широких пределах в зависимости от разнообразных факторов, влияющих на их формирование: количества поднятых на поверхность вместе с газом подземных вод, выпадающих осадков, состава отработанных технических жидкостей и т.д., поэтому при проведении закачек состав сточных вод подлежит обязательному анализу.

При несовместимости сточных и пластовых вод происходит выпадение солей, что приводит к кольматации порового пространства пласта-коллектора. Причем последствия кольматации наиболее сильно проявляются в призабойной зоне пласта в радиусе примерно один метр.

Методы определения совместимости жидкостей делятся на экспериментальные, химико-аналитические и теоретические. Аналитические методы основаны на сравнении реального состава исследуемых смесей и сводятся к тестам, проводимым в серии стаканов (пробирок). Методы теоретического прогноза возможного солеотложения сводятся к расчету количества основных малорастворимых солей – карбонатов и сульфатов кальция, кольматирующих породы, которые могут выпасть из раствора при смешивании нескольких жидкостей. В основе их лежат известные зависимости, установленные на моделях и природных материалах. Те же зависимости лежат и в основе компьютерных программ прогноза солеотложения.

При этом важно помнить следующее правило: воды различных химических типов практически всегда несовместимы друг с другом независимо от минерализации каждого из смешиваемых растворов. Для предотвращения солеотложения нужно избегать смешивать между собой воды, относящиеся к разным химическим типам.

Расчетные методики определения возможного выпадения из раствора карбонатов и сульфатов кальция приводим ниже.

13.2. МЕТОДЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ВЫПАДЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Приводим способы прогнозирования солеотложения для природных систем, применяемые нами в работе.

Отложения карбоната кальция

Возможность образования твердого осадка карбоната кальция и его количество контролируется карбонатным равновесием, отражающим соотношение CO_2, HCO_3^- и CO_3^{2-}, зависящее от величины pH раствора. Метод прогнозирования отложения карбоната кальция, разработанный Стиффом и Девисом, выражает показатель образования соли в виде – величины SL. У нас в стране принято выражение “индекс стабильности”, который обозначают буквами – IS.

$$SL = IS = pH_{фактич} - pHs = pH - (pCa + pAlk + K),$$

где $pH_{фактич}$ получают при анализах воды; pHs определяют, как значение pH, который будет иметь вода, насыщенная $CaCO_3$, и определяемое, в дальнейшем, как сумма pCa + pAlk + K; pCa

является антилогарифмом концентрации ионов Ca^{2+}; pAlk является антилогарифмом общей щелочности, которая равна концентрации ионов HCO_3^- и CO_3^{2-}.

Рис. 12.4 позволяет с легкостью определить pCa и pAlk, выраженный в мг/дм³.

Величина *K* является эмпирической константой, которая зависит от температуры и общей солености воды. Значения *K* определялись путем проведения тщательных лабораторных исследований, что и явилось основным научным достижением Стиффа и Дэвиса (рис. 12.5).

Ионная сила раствора I рассчитывается как сумма концентраций (мг/дм³) с учетом соответствующих коэффициентов пропорциональности по уравнению:

$$I = (2,2C_{Na^+} + 5C_{Ca^{2+}} + 8,2C_{Mg^{2+}} + 1,4C_{Cl^-} + 0,8C_{HCO_3^-} + 2,1C_{SO_4^{2-}}) \cdot 10^{-5}.$$

Значения показателя образования соли $CaCO_3$ интерпретируют следующим образом:

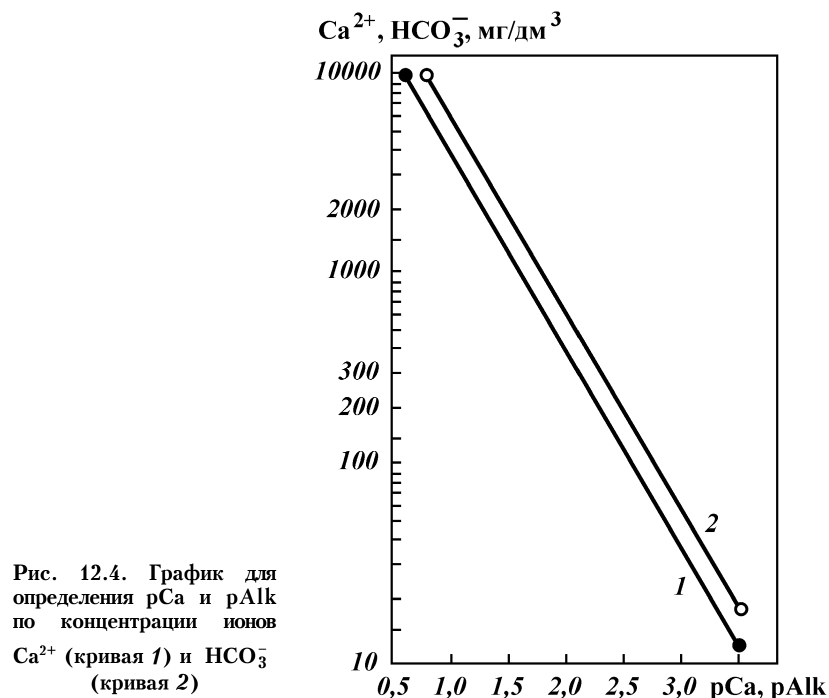


Рис. 12.4. График для определения pCa и pAlk по концентрации ионов Ca^{2+} (кривая *1*) и HCO_3^- (кривая *2*)

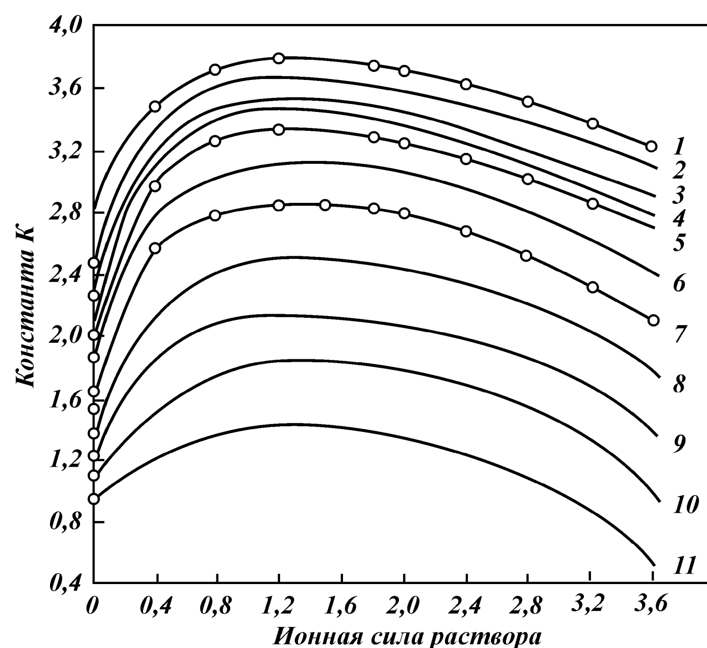


Рис. 12.5. Зависимость величины *K* от ионной силы раствора при температурах, °С:
1 – 0; *2* – 10; *3* – 20; *4* – 25; *5* – 30; *6* – 40; *7* – 50; *8* – 60; *9* – 70; *10* – 80; *11* – 90

Sl < 0 – вода ненасыщена, солеобразование не является вероятным;

Sl = 0 – вода находится в состоянии равновесного насыщения карбонатом кальция;

0 < Sl < + 1, вода слегка пересыщена, может происходить солеобразование;

Sl = > 1 – вода пересыщена, вероятно солеобразование.

За показатель соленасыщения принимают также – “индекс стабильности”, который обозначают символом ISt = 2pHs – pH.

При ISt > 8,7 – вода агрессивная, осадок $CaCO_3$ не образуется,

8,7 > ISt > 6,9 – среднеагрессивная,

6,9 > ISt > 6,4 – стабильная,

6,4 > ISt > 3,7 – из воды выделяется осадок $CaCO_3$,

3,7 > ISt – вода сильно пересыщена $CaCO_3$, образуется осадок.

Для прогнозирования солеобразования $CaCO_3$ необходимо выполнить следующие действия:

аналитически определить содержание ионов Ca^{2+} и сумму щелочных ионов – Alk(HCO_3^-, CO_3^{2-}, OH^-) в мг/дм^3;

определить pCa и pAlk, используя рис. 12.4;

рассчитать общую ионную силу;

по рис. 12.5 определить K, отмечая значение общей ионной силы для требуемой температуры и считывая значение K по левой вертикальной шкале;

определить pHs = pCa + pAlk + K;

получить из анализа воды фактическое значение pH;

определить Sl = pH – pHs;

определить ISt = 2pHs – pH.

Способ, разработанный для $CaCO_3$, позволяет провести качественное прогнозирование и не обеспечивает количественную оценку возможных объемов отложения солей.

Отложения сульфата кальция

Исследования применимости расчетных методик для прогноза выпадения сульфата кальция показали, что наиболее удобной является следующая методика.

1. Концентрация $CaSO_4$ в воде обозначается как $|CaSO_4|$, она равна меньшей из двух полученных при анализе воды концентраций ионов Ca^{2+} или SO_4^{2-} в мг-экв/дм^3. Избыток общего иона (ИОИ) равен разности между концентрациями ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в мг-экв/дм^3. Избыток общего иона оказывает влияние на снижение растворимости $CaSO_4$ в воде.

2. Ионы натрия и магния, присутствующие в воде, могут ассоциироваться с сульфатными ионами. Они называются необщими ионами и вызывают повышение растворимости в воде. Сумма ионов Na^+ и Mg^{2+}, определенные при анализе воды и выраженные в мг-экв/дм^3, обозначается NM.

3. Рассчитывают отношение R = NM/ИОИ. Отметим, что R определяется NM и ИОИ в соответствии с их влиянием на растворимость $CaSO_4$.

4. Рассчитывают эмпирическую константу растворимости по формуле

$$Ks = |CaSO_4| - R.$$

5. Интерпретация Ks.

Если Ks < 6, то вода не насыщена относительно $CaSO_4$ при температуре 60 °C. Использовать расчет растворимости по п. 6.

Если Ks > 9, то вода пересыщена $CaSO_4$ при температуре 60 °C. Использовать расчет растворимости по п. 7.

Таблица 13.1

Зависимость коэффициента растворимости $CaSO_4$ от температуры

Температура, °С	Коэффициент растворимости $CaSO_4$ при давлении 1 бар*
30	1,30
40	1,15
50	1,05
60	1,00
70	0,95
80	0,90
90	0,82
100	0,75
110	0,67
120	0,55
130	0,47

* Растворимость $CaSO_4$ при 60 °С возрастает приблизительно на 3,3 % при увеличении давления выше атмосферного на каждые 7 МПа.

6. Если Ks имеет значение от 6 до 9, то вода находится в состоянии близком к насыщению $CaSO_4$. При R > Ks использовать расчет по п. 7, при R < Ks $|CaSO_4|$ приблизительно равна растворимости при 60 °С и Sl = 0.

7. Для ненасыщенных вод (Ks < 6) следует проводить расчет по уравнению:

$$S_{60} = |CaSO_4| \cdot (936/NM + NM/2808),$$

где S_{60} примерно равна растворимости $CaSO_4$ в воде при 60 °С и атмосферном давлении, выраженной в мг-экв/дм^3.

Для насыщенных или пересыщенных вод (Ks > 6) определить $M = R/|CaSO_4|$.

При $M > 0,12$ принимают $S_{60} = 1,2$ Ks; при $M < 0,12$ принимают $S_{60} = 0,68$ Ks.

Для получения значения растворимости при температурах, отличных от 60 °С, растворимость умножают на соответствующий коэффициент из табл. 13.1.

Показатель образования соли Sl = $|CaSO_4|$ − растворимость.

Если Sl имеет отрицательное значение, вода является ненасыщенной, и не должно происходить образование соли. Числовое значение соответствует количеству мг-экв/дм^3 дополнительно $CaSO_4$, которое может раствориться в воде при температуре, для которой произведен расчет.

Если Sl имеет положительное значение, то вода пересыщена и число соответствует количеству мг-экв/дм^3 соли $CaSO_4$, которая может осадиться из воды при температуре для которой произведен расчет.

Таблица 13.2

Расчет солеотложения для подземных вод газоконденсатных месторождений (мг/дм^3, мг-экв/дм^3)

Состав жидкости	АГКМ, пластовая вода	УГКМ, пластовая вода, K_2C	УГКМ, пластовая вода, K_1V
pH	8,6	8,5	8,0
K^++Na^+	56850/2472	6907/299	2761/119
Ca^{2+}	1179/59	496/10	117/6
Mg^{2+}	358/30	72/6	8/0,7
Cl^-	89513/2525	11092/313	3688/104
SO_4^{2-}	440/9	13/0,3	7/0,2
CO_3^{2-}	120/4	10/0,3	0
HCO_3^-	1373/23	88/1,4	1293/21,2
Сумма ионов	149844/5118	18353/630	7847/251
Прогноз отложения $CaCO_3$			
Общая ионная сила (м)	2,60944	0,3219	0,1190
K	3,60	3,1	2,65
pCa	1,35	2,1	2,60
pAlk	1,40	2,9	1,65
pHs	6,35	8,1	6,90
IS	2,25	0,4	1,1
ISt	4,10	7,7	5,7
Заключение	Из воды выделяется осадок $CaCO_3$	Вода ненасыщена. Солеотложение не является вероятным	Вода пересыщена. Вероятно выделение осадка $CaCO_3$
Прогноз отложения $CaSO_4$			
$\|CaSO_4\|$	9,16	0,27	0,15
ИОИ	49,6	9,5	5,6
NM	2501,5	304,9	119,6
R	50,4	32,1	21,3
Ks	−41,3	−31,8	−21,6
S_{60}	11,6	0,86	1,18
S_{30}	15,0	1,1	1,5
Sl	−5,86	−0,85	−1,38
Заключение	Вода ненасыщена по гипсу		

Для ориентировочных расчетов предлагается способ сравнения табличных произведений растворимости солей с произведением его фактических концентраций, рассчитанных в той же размерности. Если произведение фактических концентраций (ПК), полученных на основе химического анализа солеобразующих ионов (в нашем случае ионов кальция и сульфатов) меньше произведения растворимости (ПР), вода не насыщена и сульфатами кальция и осаждения происходить не будет и наоборот. Пример расчета солеотложения для пластовых вод Уренгойского и Астраханского месторождений приведен в табл. 13.2.

13.3. ПРОВЕДЕНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ СОВМЕСТИМОСТИ ПЛАСТОВЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

Для определения совместимости сточных и пластовых вод проводят серию экспериментальных исследований. Для этого подготавливают смеси "стоки – пластовая вода" в отношениях 1:99, 5:95; 10:90, 20:80, 50:50, энергично встряхивают и дают отстояться. Через 1–3 сут проводят анализ образовавшейся жидкой фазы на следующие компоненты: pH, HCO_3^-, CO_3^{2-}, Cl^-, SO_4^{2-}, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}. Рассчитывают теоретическое содержание искомых ионов в смесях, как в случае, если бы солеотложение не произошло (табл. 13.3) и сравнивают их с фактическими.

Понижение содержания компонентов относительно расчетных указывает на участие компонента в процессе солеотложе-

Таблица 13.3

Прогноз солеотложения смеси сточной и пластовой сеноманской воды (мг-экв/дм^3) на Уренгойском газоконденсатном месторождении

Состав жидкости	Количество сточной воды в смеси, %				
	1 %	5 %	10 %	50 %	100 %
pH	8,5	8,3	8,0	7,7	6,2
K^++Na^+	295,8	284,1	269,5	150,6	2,1
Ca^{2+}	9,9	9,5	9,0	5,2	0,4
Mg^{2+}	5,9	5,7	5,4	3,2	0,4
Cl^-	310	297,6	282,1	157,3	1,3
SO_4^{2-}	0,2	0,3	0,3	0,2	0,03
HCO_3^-	1,4	1,4	1,5	1,5	1,6
Сумма	623,6	598,6	567,8	318,0	5,8
Прогноз выпадения карбоната кальция					
K	0,32	0,31	0,29	0,16	1,8
pCa	2,4	2,5	2,6	2,7	3,7
pAlk	2,9	3,0	3,1	2,8	2,8
pHs	5,6	5,8	6,0	5,7	9,3
Sl	2,9	2,5	2,0	2,0	−3,1
ISt	2,74	3,22	3,97	3,62	12,4
Заключение	Вода сильно пересыщена, идет интенсивное солеобразование		Возможно выпадение осадка		Вода ненасыщена по $CaCO_3$, выпадение не происходит
Прогноз отложений сульфата кальция					
Соотношение ПК-ПР	ПК < ПР				
Заключение	Отложение сульфата кальция не прогнозируется				

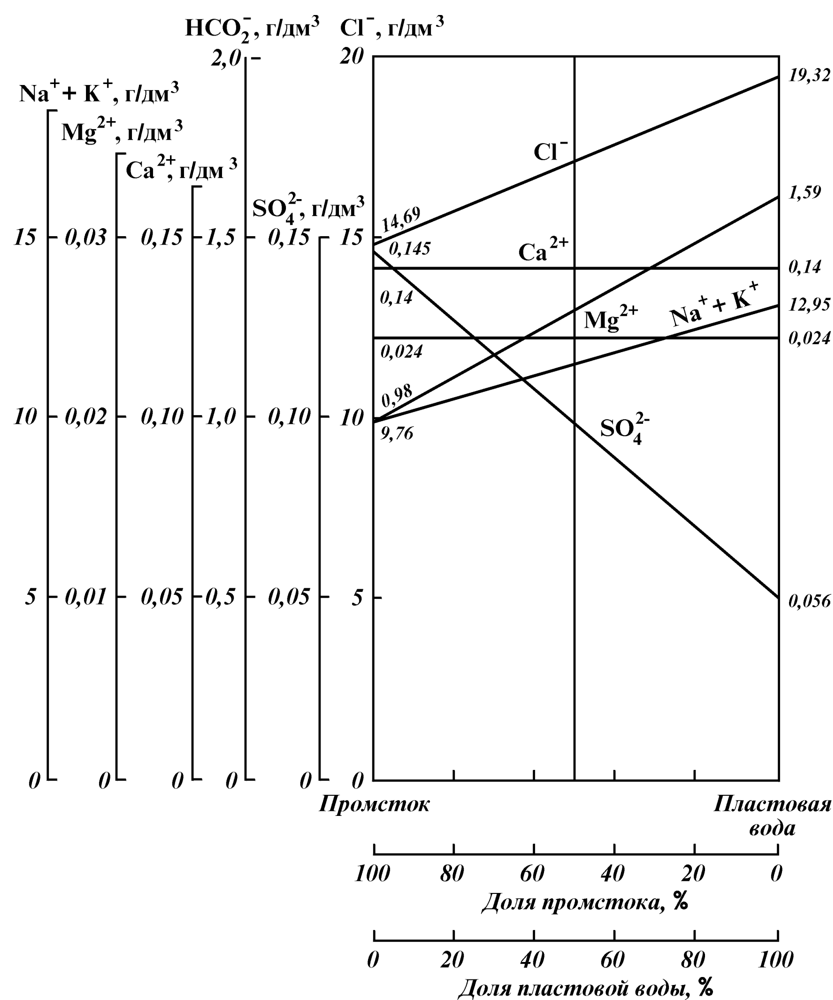


Рис. 12.6. График смешения "промсток – пластовая вода"

ния. При этом отсутствие видимого осадка не означает, что процесс образования солей не происходит.

Предлагаемая методика является прогнозной, так как позволяет наблюдать процесс солеобразования, когда видимого отложения солей еще не фиксируется.

Для расчета теоретических концентраций удобно использовать формулу:

$$A = (xa + yб) : 100,$$

где A – концентрация искомого компонента в смеси, мг/дм^3; a – количество этого же компонента в пластовой воде; $б$ – в сточной воде; x, y – соотношения смешиваемых жидкостей, %. Для этой же цели применяют график смешения жидкостей в системе "промсток – пластовая вода" (рис. 12.6).

Соотношение теоретических и фактических концентраций ионов позволяет судить о составе осадка, образовавшейся на ранней стадии солеобразования, когда солеотложения еще не произошло. В случае, если солеотложение произошло и возможно отобрать выпавшую твердую фракцию солей, можно провести прямое определение состава выпавших солей (по стандартным методикам).

Пример прогнозных расчетов выпадения солей при смешивании сточной и пластовой воды на Уренгойском месторождении приведен в табл. 13.3.

13.4. ПРОВЕДЕНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ СОВМЕСТИМОСТИ ПОРОД ПРИНИМАЮЩЕГО ПЛАСТА И СТОЧНЫХ ВОД

Процессы взаимодействия закачиваемых стоков с пластом-коллектором зависят от термобарических условий, существующих в пласте, литологической характеристики, минералогического состава, фильтрационно-емкостных свойств, состава обменных катионов и величины емкости поглощения породы, слагающей пласт.

В пластовых условиях подземная система "вода – порода" находятся в состоянии химического равновесия. В процессе закачки промстоков при существенной разнице в концентрациях компонентов стока и воды из пласта-коллектора происходит смещение равновесия между твердой и жидкой фазами с возможным химическим взаимодействием между ними.

Взаимодействие сточных вод с породой может быть проверено на серии опытов. По изменению аналитических концентраций компонентов в жидкой фазе можно судить о динамике и направленности процессов, происходящих при взаимодействии сточных вод и вмещающей породы. При необходимости применяют микроскопическое исследование осадка.

Уменьшение минерализации подземной воды под влиянием более пресных стоков может вызвать увеличение набухаемости глинистых минералов, снижение фильтрационных свойств.

Это характерно для пород, содержащих большое количество глин (монтмориллонита) при низких концентрациях двухвалентных катионов (Ca^{2+}, Mg^{2+}) в закачиваемых стоках.

Вода с низкой минерализацией не вызывает набухания и, соответственно, не уменьшает проницаемость пласта, если 10 % и более из общей суммы катионов стока принадлежат кальцию и магнию:

$$100 \cdot ([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]) / ([Na^{+}] + [K^{+}] + [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]) \geq 10\ \%,$$

где $[Ca^{2+}]$, $[Mg^{2+}]$, $[Na^{+}]$, $[K^{+}]$ – концентрации катионов, мг/дм^3.

В пластовых условиях, в присутствии породы, реакции смешения могут отличаться от лабораторных, поэтому рекомендуется проводить программное моделирование процессов для реальных условий с использованием программы GIBBS, реализованной Ю.В. Шваровым, Д.В. Гричуком с учетом теоретических основ геохимии природных вод.